

LIQUID PHASE EPITAXIAL GROWING METHOD

Publication number: JP57078132

Publication date: 1982-05-15

Inventor: KAWABATA TOSHIHARU

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: **H01L33/00; H01L21/208; H01L33/00; H01L21/02;**
(IPC1-7): H01L21/208; H01L33/00

- European: H01L21/208C

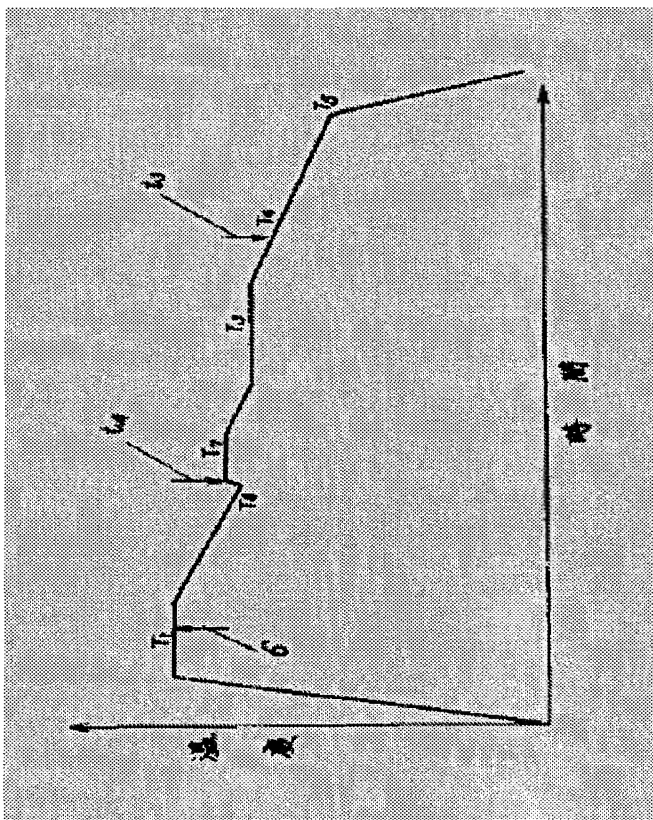
Application number: JP19800154253 19801031

Priority number(s): JP19800154253 19801031

Report a data error here

Abstract of JP57078132

PURPOSE:To obtain a green LED of high performance by reducing the density of P in molten Ga-P contacted with a substrate at a growing step from a balanced density of solid phase deposition and increasing the density of N by the much. **CONSTITUTION:**Liquid temperature is heated to T7 in a balanced system of solid GaP and molten Ga-P liquid, the Ga-P liquid is maintained in unsaturated P state at the time t4, and NH3 is introduced thereto. The NH3 is reacted with Ga to produce GaN, and molten Ga-P liquid is dissolved in large quantity. After the system temperature is maintained at T7 for the prescribed time, cooling is started. Then, the N is doped in the grown epitaxial layer in high density. Or, the molten liquid atmosphere is reduced under pressed or is maintained in vacuum to evaporate the P to be feasibly evaporated, and the N is introduced instead. According to this configuration, the N can be added in high density with good controllability only in the light emitting region of the green LED of the GaP, thereby obtaining a green diode of high performance.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-78132

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 21/208
33/00

識別記号

庁内整理番号
7739-5F
7739-5F

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 液相エピタキシャル成長方法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

① 特 願 昭55-154253

⑦ 出 願 人 松下電器産業株式会社

② 出 願 昭55(1980)10月31日

門真市大字門真1006番地

⑧ 発 明 者 川端敏治

④ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

液相エピタキシャル成長方法

2、特許請求の範囲

- (1) 燐化ガリウム (GaP) の液相エピタキシャル成長において、成長過程で基板に接する Ga-P 溶液中のリン(P)濃度を GaP 固相析出の平衡濃度から減少せしめるとともに、前記 P 平衡濃度からの P 濃度の減少分に対応させて窒素(N)濃度を増大させ、N をドーピングした GaP を引き続いてエピタキシャル成長させることを特徴とする液相エピタキシャル成長方法。
- (2) Ga-P 溶液中のリン(P)濃度の GaP 固相析出の平衡濃度からの減少が、同溶液の昇温によってなされることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の液相エピタキシャル成長方法。
- (3) Ga-P 溶液中のリン(P)濃度の GaP 固相析出の平衡濃度からの減少が反応系の減圧もしくは真空排気によってなされることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の液相エピタキ

シャル成長方法。

- (4) Ga-P 溶液中の窒素(N)濃度の増大が、反応系への窒化水素ガスの混入によってなされることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の液相エピタキシャル成長方法。

- (5) Ga-P 溶液中の窒素(N)濃度の増大が、同溶液への窒化ガリウム (Ga₃N₂) の溶解によってなされることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の液相エピタキシャル成長方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は燐化ガリウム (GaP) の液相エピタキシャル成長において窒素(N)をドーピングした GaP 層を形成できる新規な方法を提供するものである。

GaP 緑色発光ダイオードは発光領域層にエキシトン発光をなすための発光中心である窒素(N)がドーピングされる。この種のダイオードは通常 Ga-P 溶液からの液相エピタキシャル成長により作られ、N はアンモニア (NH₃) ガスの形でキャリアガスの水素 (H₂) に混合して反応系内へ導入される。NH₃ は Ga-P 溶液に溶解、分解して

Ga-P-N 3 元溶液を形成し、エピタキシャル層中にNがドーピングされる。NとPはV族の同族元素であり、Ga溶液中のPとNの溶解度は独立ではない。すなわちGa-P-N溶液でPの溶解濃度とNの溶解濃度の間には相補関係があり、P濃度が大であるとN濃度は小となる。したがってGaのP飽和溶液の中へのNの溶解は難しい。

本発明はGa-P-N 3 元系の平衡溶液のPとNの溶解濃度の相補関係に着目し、GaPの液相エピタキシャル成長において制御性よく比較的高濃度にNをドーピングした層を形成する方法を提供するものである。その原理とするところは、例えば(固相GaP)-(Ga-P溶液)平衡系において溶液温度TをT'に上昇して、P濃度をT'における平衡飽和濃度以下としてNの溶解を行うか、あるいは溶液液雰囲気減圧又は真空として、蒸発しやすいPを蒸発せしめ、代わりにNを導入するなどである。

従来のGaP緑色発光ダイオードのエピタキシャル成長方法の1例を示す。第1図は液相エピタ

5
限られ、この領域にのみNを高濃度にドーピングする事が望まれる。接合形成は900℃で行われ、930℃から880℃の成長の間のみNH₃を導入すればよい。図中T₁はNH₃導入時点t₁の温度、T₂は成長終了温度である。ところで930℃の低温におけるGa溶液中へのNの溶解度は小さく、かつエピタキシャル成長中のGa-P溶液はP過飽和状態であるから、たとえNH₃の流量を増加させてもNの溶解度は非常に小さいものとなりエピタキシャル層内にはほとんどドーピングされない。また溶解度の大きい高温からNH₃を導入すると、NはGa-P溶液の中に溶解してある程度高濃度にNがドーピングされるが、発光領域以外にもNがドーピングされるところとなり、ドーピングされたNにより、内部発光した光が吸収され、特に短波長側の緑色の吸収が大きく発光出力は低下し黄色の色調となってしまう。

以下本発明の実施例を説明する。第3図は本発明の液相エピタキシャル成長の一実施例のプログラムである。使用する成長ポート、成長開始温度

キシャル成長用ポートの断面図で、溶液液槽3内に溶媒としてGa、溶質として多結晶GaP、n型不純物としてテルル(Te)を入れ、温度T₁(例えば1000℃)に加熱してGa-P溶液5を形成する。第2図は液相エピタキシャル成長のプログラムで縦軸が温度、横軸が時間である。温度がT₁である溶液液接触時点t₁において第1図に示すスライダ2を移動させることにより、ポート本体1の凹所に収納されているGaP基板4にGa-P溶液5を接触させた後、所定の冷却速度で成長を開始し、n型エピタキシャル層を成長させる。n型エピタキシャル成長途中、温度T₂(例えば950℃)の時点すなわちNH₃導入時点t₂でNH₃ガスを導入し、Nをドーピングする。n型エピタキシャル層の成長後、温度T₃(例えば900℃)においてP型不純物である亜鉛(Zn)を気相により溶液液内に導入することによりTeを補償し、P型エピタキシャル層を成長させる。

注入される少数キャリアの拡散長は2~3μmであり、発光領域は接合からの距離約10μmに

6
T₁、接合形成温度T₂、成長終了温度T₃は従来の方法と同一である。n型エピタキシャル層の成長の途中、温度T₄(例えば910℃)で系の温度をT₇(例えば930℃)まで上昇させ、この温度上昇後の時点t₄でGa-P溶液をP不飽和状態にして、NH₃ガスを導入する。NH₃とGaと反応してGa₂Nが形成され、Ga₂NはGa-P溶液に多量に溶解する。所定時間にわたり系の温度をT₇の温度に保持した後、再び冷却を開始すると成長するエピタキシャル層にはNが高濃度にドーピングされる。

7
第4図は本発明の成長法他のプログラム例を示す図である。n型エピタキシャル層の成長の途中、温度T₅(例えば930℃)で成長を一時停止して、水素ガスの供給を断ち反応系を所定の時間、減圧又は真空排気する。この排気によりGa-P溶液液中のPが蒸発し、溶液液はP不飽和となる。この状態が成立した時点t₅でNH₃ガスを導入すると、Gaと反応して形成されるGa₂NはGa-P溶液液へ多量に溶解し、再び冷却を開始して成長す

るエピタキシャル層にはNが高濃度にドーピングされる。なおこれら両方の方法を併用すると効果がさらに上がることは言うまでもない。

以上説明した本発明の方法で成長したGaP緑色発光ダイオードでは、接合近傍の発光領域にのみNが高濃度にドーピングされており、内部発光効率が高く、かつ非発光領域のNによる光の吸収、特に短波長側の吸収が少なく、外部発光効率が高く、緑色の色調となる。

第5図は、従来プロセスと、本発明の第2の実施例として示した減圧プロセスによって形成した発光ダイオードにおける発光出力の分布の比較である。本発明の減圧プロセスを駆使して形成されたものの発光出力の分布の中心は従来プロセスによるものに比較して約30%向上し、また最大値は50%向上している。第6図は、従来プロセスと本発明にかかる減圧プロセスを駆使して形成した発光ダイオードの発光スペクトルの比較である。従来プロセスによるものでは破線で示すように、緑色の発光(A-線)は吸収され5600Åにピークを持ち、5650Åの黄色の発光(A-O線)と同程度の発光強度となり、見た目には黄色の色調となる。一方、本発明の減圧プロセスによるものでは、実線で示すようにA-線の吸収は少く、ピーク波長も5580Åと20Å短波長側にシフトし、見た目に緑色の色調となる。

以上説明してきたところから明らかなように、本発明の液相エピタキシャル成長方法によれば、GaP緑色発光ダイオードの発光領域中のみにエキシトン発光をなすための発光中心であるNを高濃度にドーピングすることが可能となり、優れた性能を具備するGaP緑色発光ダイオードが実現される。なお、以上の説明では窒化水素ガスとしてNH₃を例示したが、これがN₂H₂などであってもよい。また、これらのガスの導入によってGaPを形成したが、直接GaPを溶解液に添加してこれを溶解させるなどの方法によってもよい。また、溶解液中のP濃度をGaP固相析出の平衡濃度から減少させる方法として昇温法ならびに減圧法を例示したがこれらにかえ真空排気の方法を

駆使しても同様の結果を得ることができる。

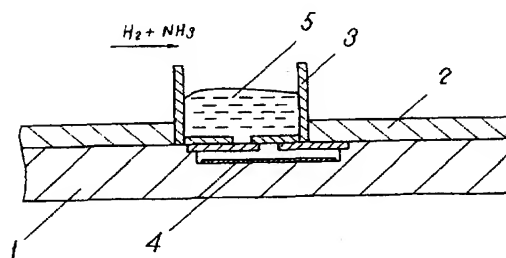
4、図面の簡明な説明

第1図は液相エピタキシャル成長用ボートの断面図、第2図は従来法のエピタキシャル成長プログラム図、第3図は本発明の一実施例である温度上昇プロセスにおけるエピタキシャル成長プログラム図、第4図は本発明の他の実施例である減圧プロセスにおけるエピタキシャル成長プログラム図、第5図は従来法と本発明の減圧プロセスにより形成した発光ダイオードの発光出力の分布を示す図、第6図は従来法と本発明の減圧プロセスにより形成した発光ダイオードの発光スペクトルの比較図である。

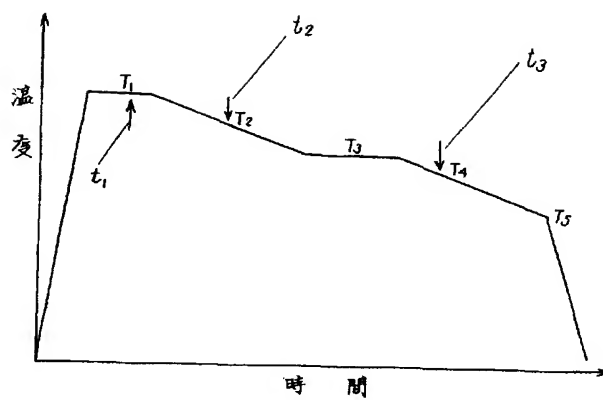
1……ボート本体、2……スライダー、3……溶解液槽、4……GaP基板、5……Ga-P溶解液。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

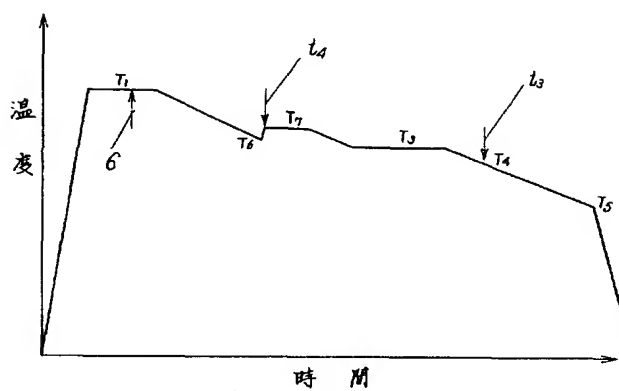
第 1 図



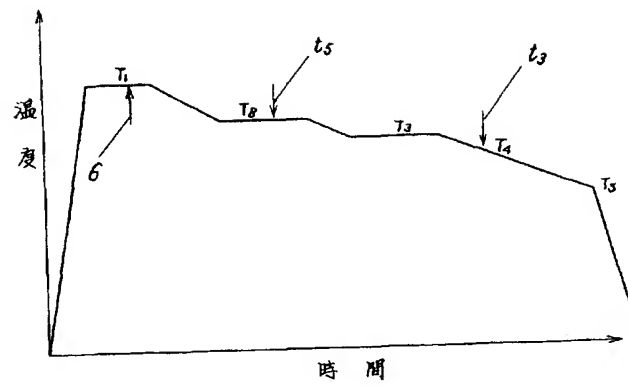
第 2 図



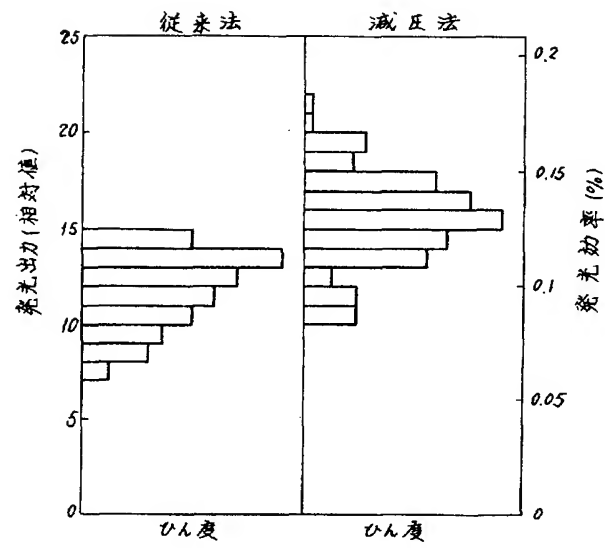
第 3 図



第 4 図



第 5 図



平 - 81 5/6

第 6 図

